

- [11] D. R. B e a m a n, J. A. I s a s i. Electron Beam Microanalysis. Materials Research a. Standards, p. I, 2, 8 (1971); Materials Research a. Standards, p. II, 2, 12 (1971).  
 [12] P. D u n c o m b, S. J. B. R e e d. The Calculation of Stopping Power a. Backscatter Eff. in Electron Probe Microanalysis. In Quantitative Electron Probe Microanalysis. NBS Special publication, 298 (ed. by K. F. J. H e i n r i c h), 133 (1968).  
 [13] K. F. J. H e i n r i c h. Mikrochim. Acta (Suppl. IV), 252 (1970).  
 [14] R. P a r s o n s, W. W a r d z y n s k i, A. D. Y o f f e. Proc. Roy. Soc., A262, 120 (1961).

Всесоюзный  
научно-исследовательский  
геологический институт  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
3 марта 1977 г.  
В окончательной редакции  
9 сентября 1977 г.

Вып. 2

УДК 621.315.592

## УРОВНИ ПРИЛИПАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ДИФОСФИДА ЦИНКА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ

И. С. Горбань, А. Ф. Гуменюк, Г. А. Грищенко,  
И. И. Тычина, А. К. Ткаченко

Исследовались энергетические и кинетические параметры уровней прилипания в монокристаллах дифосфида цинка тетрагональной модификации. Кристаллы выращены методом сублимации [1]. Для исследования использовались кристаллы с неконтролируемыми примесями, а также кристаллы, легированные мышьяком или теллуром в процессе роста. Кристаллы с неконтролируемыми примесями отжигались в парах цинка ( $T=600^\circ\text{C}$ ,  $t=48$  ч). Нелегированные кристаллы, а также кристаллы, легированные мышьяком, и отожженные кристаллы характеризовались дырочным типом проводимости. Легирование же теллуром приводило к получению кристаллов  $n$ -типа.

Для определения параметров уровней прилипания использовались методы термостимулированного тока (ТСТ) и термолюминесценции (ТСЛ), а также изучалась температурная зависимость темновой проводимости (ТП) и подвижности носителей. Измерения ТСТ и ТП проводились в режиме постоянного поля. ТП исследовалась при повышенной по сравнению с ТСТ чувствительности регистрирующей системы. При исследовании ТСТ образец освещался лампой накаливания ( $E=20$  лк), при исследовании ТСЛ в качестве источника возбуждения использовалась зеленая линия излучения ртутной лампы ДРШ-4000.

На рис. 1 представлены кривые ТСТ нелегированных кристаллов дифосфида цинка, отвечающие различным скоростям нагрева образцов. Как видно из рисунка, в области температур  $150\div 350$  К наблюдается два максимума тока, обусловленных наличием двух уровней захвата. С увеличением скорости нагрева максимумы смещаются в сторону более высоких температур с одновременным возрастанием высоты пиков тока. Максимумы тока наблюдаются на фоне темнового тока, величина которого, однако, по сравнению с ТСТ мала.

Энергетическое положение уровней можно определить при помощи соотношения [2]

$$E = kT_m \ln \left( \frac{N_p e \mu}{\sigma_m} \right),$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T_m$  и  $\sigma_m$  — температура и проводимость в максимуме ТСТ,  $\mu$  — подвижность дырок,  $N_p$  — эффективная плотность состояний в зоне. Поскольку проводимость  $p$ -типа, то такой зоной является валентная. Эффективная плотность состояний определялась из предположения о том, что исследуемые уровни прилипания для дырок

обусловлены акцепторами, ответственными за температурную зависимость темновой проводимости в исследуемых кристаллах.

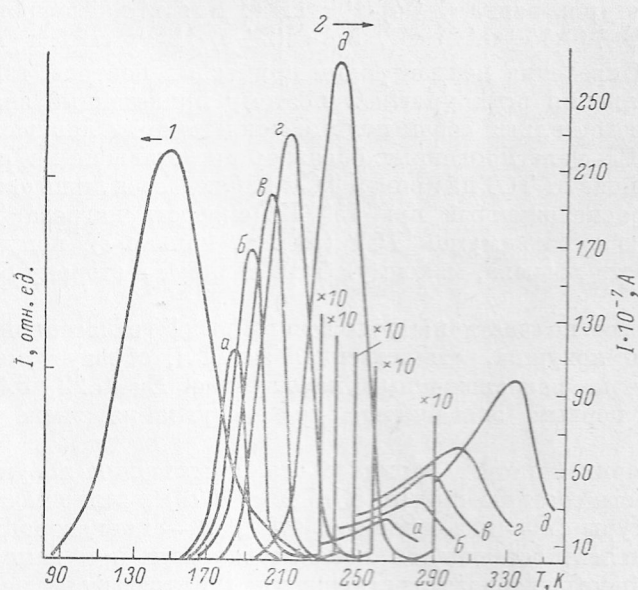


Рис. 1. ТСП и ТСТ (1 и 2 соответственно) нелегированных образцов дифосфида цинка при различных скоростях нагрева.

$v$ , К/с: 1) 0.2; 2) а — 0.06, б — 0.12, в — 0.2, г — 0.3, д — 0.65.

На рис. 2 (кривая (1)) представлена температурная зависимость концентрации равновесных носителей заряда для нелегированных кристаллов. Из наклона кривых указанной зависимости получены значения энер-

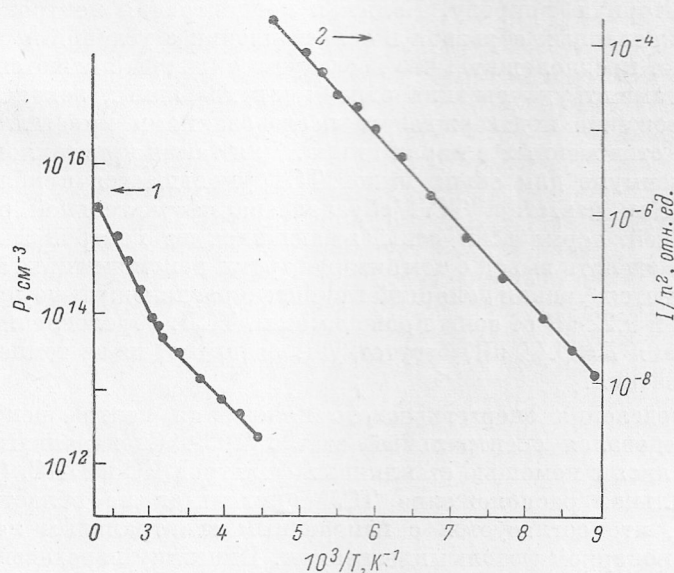


Рис. 2. Температурная зависимость концентрации носителей заряда (1) и  $\ln(I/n^2)$  (2) для нелегированного кристалла дифосфида цинка.

гий активации темновой проводимости:  $E = E_v + (0.21 \pm 0.03)$  и  $E = E_v + (0.44 \pm 0.03)$  эВ.

Концентрация уровней прилипания, сечение захвата и заполнение их неравновесными носителями определялись методами, предложенными

в работах [3, 4]. Для первого уровня энергии ионизации  $E = E_v + (0.21 \pm 0.02)$  эВ, сечение захвата дырок  $S_p \sim (1 \div 2) \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, а концентрация примесных центров равна  $(3 \div 4) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Для второго уровня соответственно  $E = E_v + (0.44 \pm 0.02)$  эВ,  $S_p \sim (2 \div 3) \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>, а  $N_t = (7 \div 8) \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Определяя концентрации примесных центров, мы учитывали степень заполнения этих уровней, поэтому приведенные значения концентраций представляют собой полные концентрации ловушек.

Кривая ТСЛ нелегированных образцов представлена на рис. 1 (кривая 1). В отличие от ТСТ на кривой ТСЛ наблюдается лишь один максимум излучения, расположенный при 150 К (скорость нагрева  $\beta = 0.2$  К/с). По сравнению с максимумом ТСТ (рис. 1, кривая e), полученным при той же скорости нагрева, максимум ТСЛ сдвинут в сторону более низких температур.

Эксперименты по «частичному высвечиванию» [5] запасенной светосуммы показали, что ловушка, ответственная за ТСЛ, образует моноэнергетический уровень, расположенный на глубине  $E = (0.22 \pm 0.02)$  эВ, что совпадает с первым значением, определенным из экспериментов по ТСТ и ТП.

Для проверки кинетики термического опустошения ловушек оценивалась линейность соотношений  $\ln(I/n)$  и  $\ln(I/n^2)$  в зависимости от обратной температуры ( $I$  — интенсивность ТСЛ,  $n$  — концентрация неравновесных носителей, остающихся локализованными при данной температуре). Линейность первого соотношения [6] указывает на отсутствие перезахвата, линейность второго соответствует, напротив, большой вероятности перезахвата. Зависимость  $\ln(I/n^2)$  от обратной температуры приведена на рис. 2 (кривая 2), она указывает на большую вероятность перезахвата при термическом опустошении ловушек для исследованных кристаллов дифосфида цинка.

Совпадение энергий активации центров прилипания, определенных в экспериментах по ТСТ и ТСЛ, с энергиями активации темновой проводимости позволяет сделать вывод о том, что исследуемые центры захвата имеют акцепторную природу. Большая концентрация центров прилипания в нелегированных образцах в сопоставлении с условиями выращивания позволяет предположить, что исследуемые центры являются собственными дефектами структуры типа одно- и двухзарядных вакансий цинка. Это предположение подтверждается исследованиями кристаллов дифосфида цинка, отожженных в парах цинка. Для таких кристаллов проводимость в максимуме для обоих пиков ТСТ уменьшается приблизительно в 500 раз. Как известно, ТСЛ обусловлена излучательной рекомбинацией носителей, термически освобождающихся из центров захвата, поэтому можно сделать вывод о том, что центрами рекомбинации, активными в ТСЛ, являются уровни донорной природы, расположенные на глубине, превышающей 0.22 эВ от зоны проводимости. ТСЛ, обусловленная опустошением уровня  $E = 0.44$  эВ, отсутствует, очевидно, из-за температурного тушения свечения.

Для определения энергетического положения центра рекомбинации дырок исследовался спектральный состав ТСЛ. Спектральные участки ТСЛ выделялись с помощью стеклянных фильтров КС и ИКС. Оказалось, что спектральное расположение ТСЛ приходится на область энергий 1.7–1.9 эВ, что согласуется с измеренным спектральным положением полосы стационарной фотolumинесценции. Кинетику переходов при ТСЛ и ТСТ можно представить следующим образом. При  $T = 77$  К акцепторные уровни почти пусты и имеют большое сечение захвата для дырок  $S_p > S_n$ . В результате освещения они захватывают дырки из валентной зоны. Степень их заполнения определяется временем и интенсивностью освещения образца. Одновременно происходит локализация неравновесных электронов на глубоких центрах рекомбинации из зоны проводимости. При нагревании дырки термически освобождаются и частично рекомбинируют на центрах рекомбинации.

Несовпадение максимумов ТСТ и ТСЛ можно объяснить, исходя из кинетики этих процессов. Интенсивность ТСЛ можно представить в виде [7]  $I = A \sigma(t)n(t)$ , где  $A$  — слабо изменяется с температурой,  $\sigma(t)$  — проводимость,  $n(t)$  — концентрация центров рекомбинации. Так как  $n(t)$  монотонно уменьшается со временем, то ясно, что максимум ТСЛ должен быть смещен в низкотемпературную область по сравнению с ТСТ. В пользу обсуждаемой модели свидетельствует и то, что в кристаллах дифосфида цинка, легированных теллуром, термостимулированные явления отсутствуют. Эти кристаллы обладают электронной проводимостью. Увеличение концентрации доноров, таким образом, приводит к смещению уровня Ферми к зоне проводимости. В то же время легирование кристаллов дифосфида цинка мышьяком, который, как можно предположить, занимает вакансии фосфора, не влияет в значительной степени на явления прилипания.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] И. В. Потыкевич, И. И. Тычина, А. В. Федотовский. Авт. свид. № 420209. Оpubл. в Бюлл., № ВО 17/28 (1973).
- [2] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел, 352. ИЛ, М. (1962).
- [3] Г. А. Бордовский, Б. Г. Бойцов, Б. А. Демидов. ФТП, 8, 1918 (1974).
- [4] Е. Н. Аркадьева, С. М. Рывкин. ФТТ, 1, 1460 (1959).
- [5] В. С. Блашкив, А. Ф. Гуменюк. ФТП, 10, 275 (1976).
- [6] В. В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. «Наука», М. (1966).
- [7] А. П. Пурга, К. К. Ребане. Тр. ИФА АН ЭССР, 15, 152 (1967).

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко  
Киевский государственный  
педагогический институт  
им. А. М. Горького

Поступило в Редакцию  
25 марта 1977 г.  
В окончательной редакции  
12 октября 1977 г.

#### Опечатки и исправления

Том	Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
11	2083	20-я снизу	[49] Р. А. Сурис. ФТП, 6, 1359 (1972).	[49] Р. Ф. Казаринов, Р. А. Сурис. ФТП, 6, 1359 (1972).